

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-239944
 (43)Date of publication of application : 30.08.1994

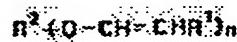
(51)Int.CI. C08F293/00

(21)Application number : 03-279711 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 25.10.1991 (72)Inventor : SHOBI HAJIME
 SAWAMOTO HIROE

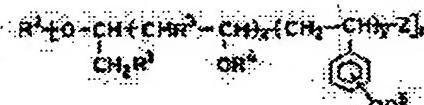
(54) STAR TYPE BLOCK COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer having a specific structure by a simple process in high yield by polymerizing an alkenyl ether by using a specific initiator, subjecting an alkoxy styrene to block copolymerization and stopping the reaction with a terminator.



CONSTITUTION: First an alkenyl ether I of formula II (R3 is R1; R4 is monofunctional organic group) (e.g. isobutylvinyl ether) is polymerized by using an adduct of a polyfunctional alkenyl ether of formula I (R1 is H or CH3; (m) is 3 or 4; R2 is trifunctional organic group when (n) is 3 and tetrafunctional organic group when (n) is 4) (e.g. 1,3,4-trivinyloxyethoxybenzene) to a cation donative compound (e.g. trifluoroacetic acid) as an initiator. Then, an alkoxy styrene of formula III (R5 is alkyl) (e.g. o-methoxystyrene) is subjected to block copolymerization to the formed living polymer and the reaction is stopped with a terminator (preferably amine) to give the objective copolymer of three chains or four chains of formula IV ((x) and (y) are 1-500; (z) is residue of the terminator).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3078060

[Date of registration] 16.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(書誌+要約+請求の範囲)

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)
 (11)【公開番号】特開平6-239944
 (43)【公開日】平成6年(1994)8月30日
 (54)【発明の名称】星型ブロック共重合体およびその製造方法
 (51)【国際特許分類第5版】

C08F293/00 MRC 7308-4J

【審査請求】未請求

【請求項の数】2

【出願形態】OL

【全頁数】21

- (21)【出願番号】特願平3-279711
 (22)【出願日】平成3年(1991)10月25日
 (71)【出願人】

【識別番号】000002174

【氏名又は名称】積水化学工業株式会社

【住所又は居所】大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)【発明者】

【氏名】松扉 初

【住所又は居所】大阪府吹田市岸部北5-3-12-317

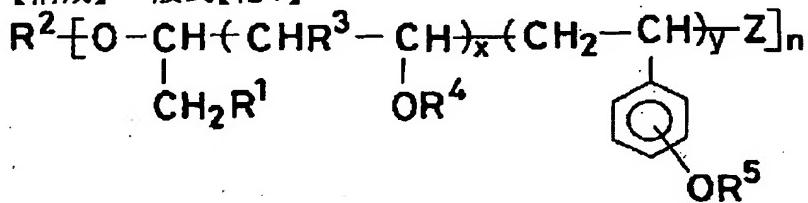
(72)【発明者】

【氏名】澤本 裕枝

【住所又は居所】大阪府大阪市城東区関目4-10-36-519

(57)【要約】

【構成】一般式【化1】

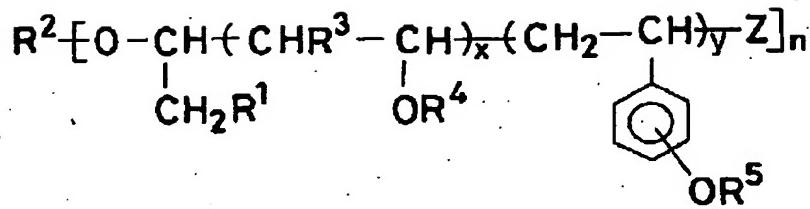


(式中、R¹ および R³ は水素原子またはメチル基、n は整数3または4、R² はnが3のとき三価の有機基、nが4のとき四価の有機基、R⁴ は一価の有機基、R⁵ はアルキル基、x および y は整数1～5,000、Z は停止剤残基をそれぞれ意味する)で表される星型ブロック共重合体およびその製造方法である。

【効果】上記の如き特異な構造を有する三本鎖または四本鎖星型ポリ星型ブロック共重合体を簡略な工程でかつ高収率で製造することができる。

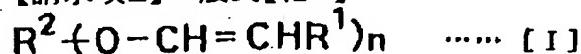
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式【化1】

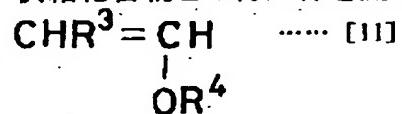


(式中、R¹ および R³ は水素原子またはメチル基、nは整数3または4、R² はnが3のとき三価の有機基、nが4のとき四価の有機基、R⁴ は一価の有機基、R⁵ はアルキル基、xおよびyは整数1～5, 000、Zは停止剤残基をそれぞれ意味する)で表される星型ブロック共重合体。

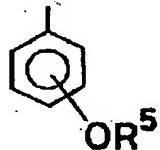
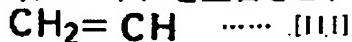
【請求項2】一般式【化2】



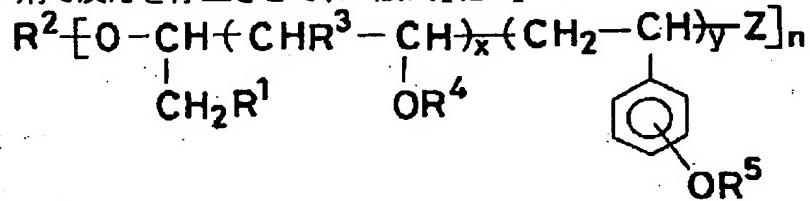
(式中、R¹ は水素原子またはメチル基、nは整数3または4、R² はnが3のとき三価の有機基、nが4のとき四価の有機基をそれぞれ意味する)で表される多官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用い、一般式【化3】



(式中、R³ は水素原子またはメチル基、R⁴ は一価の有機基をそれぞれ意味する)で表されるアルケニルエーテルを重合させ、ついで一般式【化4】



(式中、R⁵ はアルキル基を意味する)で表されるアルコキシスチレンをブロック共重合させ、停止剤で反応を停止させて、一般式【化5】



(式中、xおよびyは整数1～5, 000、Zは停止剤残基、n、R¹、R²、R³、R⁴ およびR⁵ は上記と同じ意味を有する)で表される三本鎖または四本鎖星型化合物を製造することを特徴とする星型ブロック共重合体の製造方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内側のポリアルケニルエーテルセグメントと、外側のポリアルコキシスチレンセグメントとからなる三本鎖または四本鎖星型ブロック共重合体、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルケニルエーテルをモノマーとした通常のカチオン重合では、生長する生長炭素カチオンが不安定で、移動や停止反応を抑制することが困難となり、分子量分布の狭いすなわちモノディスパーシブのポリマーやブロックコポリマーを生成し難いという難点があった。

【0003】ところが、カチオン供給化合物であるHIとI₂、ZnI₂または金属ハライド(ZnI₂、ZnBr₂、ZnCl₂、SnI₂、SnCl₂、MgCl₂、BF₃ OEt₂、SnCl₄)とからなるバイナリー開始剤を用いると、アルケニルエーテルがリビング重合し、分子量分布の狭いポリマーやブロックコポリマーを生成し、さらに有機アルミニウム化合物とルイス塩基(エステル、エーテル、アミン)とからなる開始剤を用いてもリビング重合を進行させうることが見出された(HI/I₂系開始剤については

Macromolecules, 1984, 17, 3, 265-272, HI/ZnI₂についてはMacromolecules, 1987, 20, 11, 2693-2696, 金属ハライドについてはMacromolecules, 1989, 22, 4, 1552-1557、特開昭62-257910号公報、特開平1-108202号公報、特開平1-108203号公報参照)。また、アルコキシスチレンについても、カチオン供給化合物であるHIとZnI₂とからなるバイナリー開始剤を用いると、p-メタキシスチレンおよびP-t-ブロキシスチレンがそれぞれリビング重合し、分子量分布の狭いポリマーを生成しうることを見出した(Polymer Bulletin, 1988, 19, 7-11およびMakromol.Chem., Suppl. 1989, 15, 127136)。

【0004】三本鎖または四本鎖スターポリマーは、1つの共通中心から放射状に伸びた鎖分かれ鎖を三本または四本持つ高分子であり、3つまたは4つの活性末端を持つため、従来の線状分子にない物理特性を有し、例えば、エラストマー用プレポリマー、ポリウレタン樹脂の架橋剤などとしての応用展開が可能となり、有用な高分子材料と期待される。

【0005】

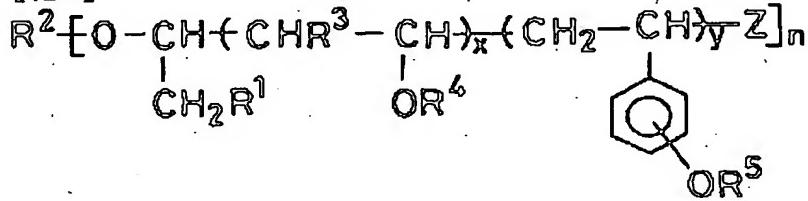
【発明が解決しようとする課題】しかし、内側のポリアルケニルエーテルセグメントと、外側のポリアルコキシスチレンセグメントとからなる三本鎖または四本鎖星型ブロック共重合体が合成できるか否かは、確認されていなかった。

【0006】本発明の目的は、上記の点に鑑み、上記の如き特異な構造を有する三本鎖または四本鎖星型ブロック共重合体、およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による星型ブロック共重合体は、一般式【0008】

【化6】



【0009】(式中、R¹ および R³ は水素原子またはメチル基、n は整数3または4、R² はnが3のとき三価の有機基、nが4のとき四価の有機基、R⁴ は一価の有機基、R⁵ はアルキル基、x および y は整数1～5,000、Z は停止剤残基をそれぞれ意味する)で表される三本鎖または四本鎖星型ブロック共重合体である。

【0010】本発明による星型ブロック共重合体の構造式の定義を詳述する。

【0011】n は整数3または4である。

【0012】R¹ は水素原子またはメチル基である。

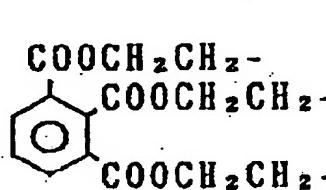
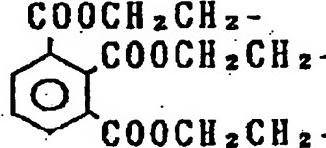
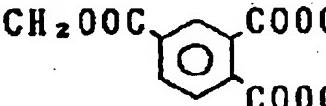
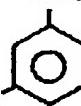
【0013】R² として三価の有機基の具体例には下記表1～表6に示すものが挙げられる。

【0014】R² として四価の有機基の具体例には下記表7および表8に示すものが挙げられる。

[0015]

[表1]

R¹; 水素原子(-H)

三官能アルケニルエーテル	R ²
1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリビニロキシエチル	$\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$
1,2,3-ベンゼントリカルボン酸トリビニロキシエチル	$\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$
1,3,4-ベンゼントリカルボン酸トリビニロキシエチル	$\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$
1,3,5-トリビニロキシトキシベンゼン	OCH_2CH_2-  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$
1,2,3-トリビニロキシトキシベンゼン	OCH_2CH_2-  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$
1,3,4-トリビニロキシトキシベンゼン	OCH_2CH_2-  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

[0016]

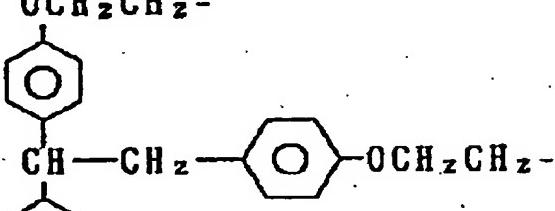
[表2]

R¹: 水素原子(-H)

三官能アルケニルエーテル	R ²
1,1,1-トリス(4-ビニロキシエトキシカルボニルフェニル)エタン	<p>COOCH₂CH₂- C O-C₆H₄-C(CH₃)-C₆H₄-C-O-COOCH₂CH₂-</p>
1,1,1-トリス(4-ビニロキシエトキシフェニル)エタン	<p>OCH₂CH₂- C O-C₆H₄-C(CH₃)-C₆H₄-C-O-COOCH₂CH₂-</p>
1,1,2-トリス(4-ビニロキシエトキシカルボニルフェニル)エタン	<p>COOCH₂CH₂- C CH-CH₂-C₆H₄-C-O-COOCH₂CH₂- C CHOCH₂CH₂-</p>

【0017】
【表3】

R^1 : 水素原子(-H)

三官能アルケニルエーテル	R^2
1,1,2-トリス(4-ビニロキシエトキシフェニル)エタン	OCH_2CH_2-  OCH_2CH_2-
1,1,1-トリス(4-ビニロキシエトキシメカルボニルメチル)エタン	$CH_2COOCH_2CH_2-$ $ $ $CH_3-C-CH_2COOCH_2CH_2-$ $ $ $CH_2COOCH_2CH_2-$
1,1,1-トリス(4-ビニロキシエトキシメチル)エタン	$CH_2OCH_2CH_2-$ $ $ $CH_3-C-CH_2OCH_2CH_2-$ $ $ $CH_2OCH_2CH_2-$
1,1,2-トリス(4-ビニロキシエトキシカルボニルメチル)エタン	$CH_2COOCH_2CH_2-$ $-CH_2CH_2OOCCH_2CH_2CH-$ $ $ $CH_2COOCH_2CH_2-$ $CH_2COCH_2CH_2-$
1,1,2-トリス(4-ビニロキシエトキシメチル)エタン	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH-$ $ $ $CH_2COCH_2CH_2-$

【0018】
【表4】

R^1 : メチル基 (-CH₃)

三官能アルケニルエーテル	R^2
1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリプロペニロキシエチル	$\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$ $\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$
1,2,3-ベンゼントリカルボン酸トリプロペニロキシエチル	$\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$
1,3,4-ベンゼントリカルボン酸トリプロペニロキシエチル	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$ $\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$
1,3,5-トリプロペニロキシエトキシベンゼン	OCH_2CH_2- $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ OCH_2CH_2-
1,2,3-トリプロペニロキシエトキシベンゼン	OCH_2CH_2- OCH_2CH_2-
1,3,4-トリプロペニロキシエトキシベンゼン	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ OCH_2CH_2- $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

【0019】

【表5】

R¹; メチル基 (-CH₃)

三官能アルケニルエーテル	R ²
1, 1, 1-トリス(4-プロペニロキシエトキシカルボニルフェニル)エタン	<p>COOCH₂CH₂-</p> <p style="text-align: center;">C</p> <p> </p> <p>CH₃</p> <p>COOCH₂CH₂- C - COOCH₂CH₂-</p>
1, 1, 1-トリス(4-プロペニロキシエトキシフェニル)エタン	<p>OCH₂CH₂-</p> <p style="text-align: center;">C</p> <p> </p> <p>CH₃</p> <p>- CH₂CH₂O C - CH₃ - OCH₂CH₂-</p>
1, 1, 2-トリス(4-プロペニロキシエトキシカルボニルフェニル)エタン	<p>COOCH₂CH₂-</p> <p style="text-align: center;">CH - CH₂ - C</p> <p> </p> <p>COOCH₂CH₂-</p>
1, 1, 1-トリス(4-プロペニロキシエトキシカルボニルフェニル)エタン	<p>CH₂COOCH₂CH₂-</p> <p style="text-align: center;">CH₃C - CH₂COOCH₂CH₂-</p> <p> </p> <p>CH₂COOCH₂CH₂-</p>

【0020】
【表6】

R^1 ; メチル基 (-CH₃)

三官能アルケニルエーテル	R^2
1,1,2-トリス(4-プロペニロキシエトキシフェニル)エタン	$ \begin{array}{c} OCH_2CH_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-OCH_2CH_2- \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,1-トリス(4-プロペニロキシエトキシメチル)エタン	$ \begin{array}{c} CH_2OCH_2CH_2- \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2OCH_2CH_2- \\ \\ \text{CH}_2OCH_2CH_2- \end{array} $
1,1,2-トリス(4-プロペニロキシエトキシカルボニルメチル)エタン	$ \begin{array}{c} CH_2COOCH_2CH_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2OOCC\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2COOCH_2CH_2- \end{array} $
1,1,2-トリス(4-プロペニロキシエトキシメチル)エタン	$ \begin{array}{c} CH_2OCH_2CH_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2OCH_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2OCH_2CH_2- \end{array} $

【0021】
【表7】

四官能アルケニルエーテル	<p>R^1 ; -H 1, 1, 4, 4-テトラキス [4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン</p> <p>R^1 ; -CH₃ 1, 1, 4, 4-テトラキス [4-(2-プロペニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン</p>
R^2	

【0022】

【表8】

四官能アルケニルエーテル	<p>R^1 ; -H 1, 1, 3, 3-テトラキス [4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン</p> <p>R^1 ; -CH₃ 1, 1, 3, 3-テトラキス [4-(2-プロペニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン</p>
R^2	

【0023】 R^3 は水素原子またはメチル基である。【0024】 R^4 は一価の有機基であり、下記のものが例示される。

【0025】すなわち、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、n-ヘキシリ、イソヘ

キシル、2-エチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、n-ヘプチル、イソヘプチル、n-オクチル、1-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、2-メチルオクチル、n-デシル、1-ペンチルヘキシル、4-エチル-1-メチルオクチル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシル、n-エイコシル、n-ドコシルなどのアルキル基:シクロヘキシルなどのシクロアルキル基:シクロヘキシルメチル、テルペニル、メンチル、ボルニル、イソボルニルなどのシクロアルキルアルキル基:ベンジル、p-メチルベンジル、p-クロロベンジル、p-フェニルベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1, 1-ジメチルベンジル、ベンツヒドリル、3-フェニルプロパン-2-イルなどのアラルキル基:シンナミル、1-メチルシンナミル、3-メチルシンナミル、3-フェニルシンナミル、2-フェニルアリル、1-メチル-2-フェニルアリルなどのアリールアルケニル基:フェニル、o-トリル、m-トリル、p-トリル、p-tert-ブチルフェニル、メシチル、p-イソヘキシルフェニル、p-イソオクチルフェニル、o-クロロフェニル、m-クロロフェニル、p-クロロフェニル、o-ブロモフェニル、m-ブロモフェニル、p-ブロモフェニル、o-メトキシフェニル、m-メトキシフェニル、p-メトキシフェニル、o-ニトロフェニル、m-ニトロフェニル、p-ニトロフェニル、2, 4-ジニトロフェニルなどのアリール基:1-クロロエチル、2-クロロエチル、2-ブロモエチル、2-ヨードエチル、2-フルオロエチル、2, 2-トリフルオロエチル、3-クロロプロピルなどのハロアルキル基:メキシエチル、エトキシエチル、2-エトキシエトキシエチルなどのアルコキシアルキル基、フェノキシエチル、p-クロロフェノキシエチル、p-ブロモフェノキシエチル、p-フルオロフェノキシエチル、p-メトキシフェノキシエチルなどのアリールオキシアルキル基:2-アセトキシエチル、2-ベンゾキシエチル、2-(p-メトキシベンゾキシ)エチル、2-(p-クロロベンゾキシ)エチルなどのアシルオキシアルキル基:2-フタルイミノエチル、2-(ジ-tert-ブチルカルボキシイミノ)エチルなどのイミノアルキル基:2-ジエチルマロニルエチル、2-ジフェニルマロニルエチルなどのマロニルアルキル基:2-アクリロキシエチル、2-メタクリロキシエチル、2-シンナミロキシエチル、2-ソルビロキシエチルなどのアリルオキシアルキル基などである。

【0026】R⁵はアルキル基であり、下記のものが例示される。

【0027】すなわち、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどの低級アルキル基。

【0028】xは1~5, 000、好ましくは2~2, 500、さらに好ましくは5~500である。

【0029】yは1~5, 000、好ましくは2~2, 500、さらに好ましくは5~500である。

【0030】つぎに、星型ブロック共重合体の製造法について説明する。

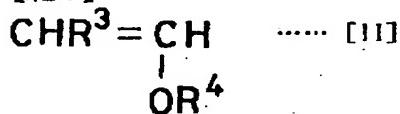
【0031】本発明による星型ブロック共重合体の製造方法は、一般式【0032】

【化7】



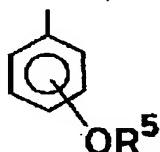
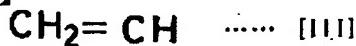
【0033】(式中、R¹は水素原子またはメチル基、nは整数3または4、R²はnが3のとき三価の有機基、nが4のとき四価の有機基をそれぞれ意味する)で表される多官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用い、一般式【0034】

【化8】



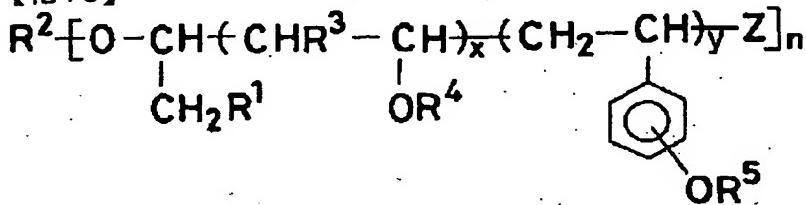
【0035】(式中、R³は水素原子またはメチル基、R⁴は一価の有機基をそれぞれ意味する)で表されるアルケニルエーテルを重合させ、ついで一般式【0036】

【化9】



【0037】(式中、R⁵はアルキル基を意味する)で表されるアルコキシスチレンをブロック共重合させ、停止剤で反応を停止させて、一般式【0038】

【化10】

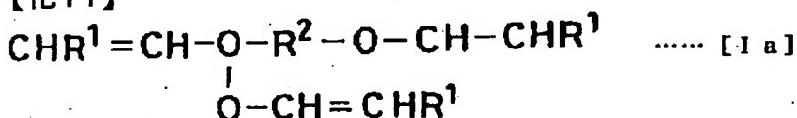


【0039】(式中、xおよびyは整数1~5,000、Zは停止剤残基、n、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は上記と同じ意味を有する)で表される三本鎖または四本鎖星型化合物を製造することを特徴とする。

【0040】本発明方法のうち、まず、三本鎖星型ブロック共重合体の製造方法について説明する。

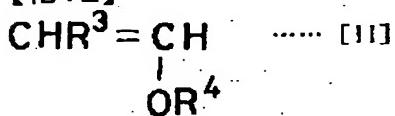
【0041】本発明の方法によれば、一般式【0042】

【化11】



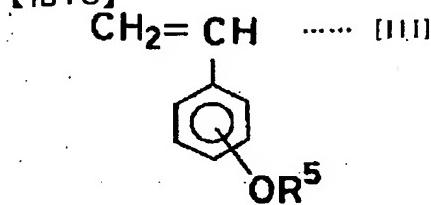
【0043】(式中、R¹、R²は上記と同じ意味を有する)で表される三官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用い、一般式【0044】

【化12】



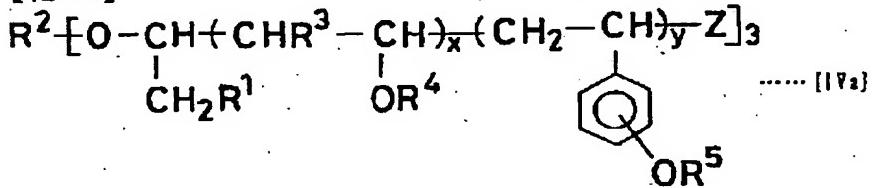
【0045】(式中、R³、R⁴は上記と同じ意味を有する)で表されるアルケニルエーテルを重合させ、ついで一般式【0046】

【化13】



【0047】(式中、R⁵、R⁶は上記と同じ意味を有する)で表されるアルコキシスチレンをブロック共重合させ、停止剤で反応を停止させることによって、一般式【0048】

【化14】

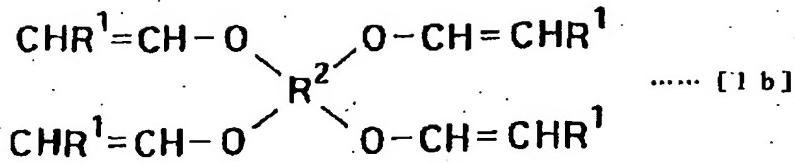


【0049】(式中、x、y、Z、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は上記と同じ意味を有する)で表される三本鎖星型ブロック共重合体を製造する。

【0050】つぎに、四本鎖の星型化合物の製造方法について説明する。

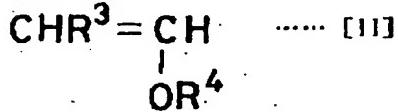
【0051】一般式【0052】

【化15】



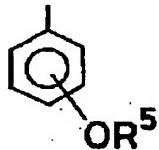
【0053】(式中、 R^1 、 R^2 は上記と同じ意味を有する)で表される四官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用い、一般式【0054】

【化16】



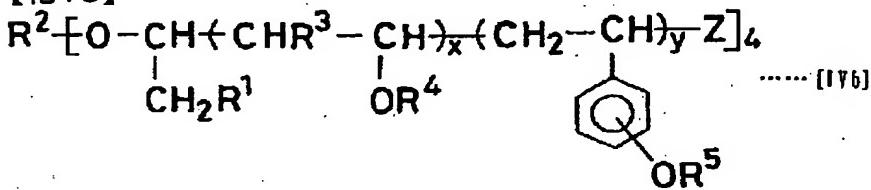
【0055】(式中、 R^3 、 R^4 は上記と同じ意味を有する)で表されるアルケニルエーテルを重合させ、ついで一般式【0056】

【化17】



【0057】(式中、 R^5 、 R^6 は上記と同じ意味を有する)で表されるアルコキシスチレンをブロック共重合させ、停止剤で反応を停止させることによって、一般式【0058】

【化18】



【0059】(式中、 x 、 y 、 Z 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は上記と同じ意味を有する)で表される四本鎖星型ブロック共重合体を製造する。

【0060】三本鎖星型化合物の製造において、三官能アルケニルエーテル[1a]の具体例は、上記表1～6に記載したものである。

【0061】三官能アルケニルエーテル[Ia]のうち、基R²がエーテル結合を有する化合物は、例えば、対応する三官能アルコールをジメチルスルフォキシド中、水酸化ナトリウムの存在下で2-クロロエチルビニルエーテルまたは2-クロロエチルプロペニルエーテルと反応させることにより得られる。

【0062】また、三官能アルケニルエーテル[Ia]のうち、基R²がエステル結合を有する化合物は、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルまたは2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルをトルエン中で水酸化ナトリウムないしは水素化ナトリウムによりナトリウム塩とし、これを対応する三官能カルボン酸クロライドと反応させることにより得られる。

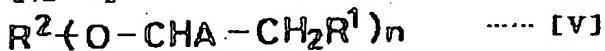
【0063】四本鎖ポリマーの製造において、四官能アルケニルエーテル[Ib]の具体例は、上記表7～8に記載したものである。

【0064】四官能アルケニルエーテル[1b]は、例えば、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを、ジメチルスルフォキシド中、水酸化ナトリウムの存在下でクロロエチルビニルエーテルまたはクロロエチルプロペニルエーテルと反応させることにより得られる。

【0065】本発明方法において、カチオン供給化合物の例としては、 CF_3COOH 、 CCl_3COOH 、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{COOH}$ 、 HCOOH 、 H_3PO_4 、 $\text{HOPO}(\text{OC}_4\text{H}_7)_2$ 、 $\text{HOPO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HOPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 HI 、 HCl 、 HBr などが挙げられる。

【0066】本発明では、多官能アルケニルエーテル[I]とカチオン供給化合物との付加体、すなわち三官能アルケニルエーテル[Ia]とカチオン供給化合物との付加体、または四官能アルケニルエーテル[Ib]とカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用いる。カチオン供給化合物をHAとして表すと、この付加体は、【0067】

【化19】



【0068】(式中、 R^1 、 R^2 および n は前記と同意味はカチオン供給化合物のカチオン供給残部を意味する)で表わされる。

【0069】この付加体[V]の一般的合成法としては、窒素気流下において、室温で、四塩化炭素、 n -ヘキサン、トルエンなどの不活性溶媒(好ましくは重合反応溶媒と同種のもの)中に多官能アルケニルエーテル[I]を溶解させ、ここにカチオン供給化合物HAを当量加えて反応させる方法が例示される。使用される三官能アルケニルエーテル[Ia]とカチオン供給化合物HAとのモル比は実質的に1:3であり、四官能アルケニルエーテル[Ib]とカチオン供給化合物とのモル比は実質的に1:4である。反応温度は通常-90°C~100°Cの範囲で適宜設定される。反応圧力は通常は常圧であるが、加圧にすることも可能である。反応時間は10秒~24時間、好ましくは5分~1時間である。この合成法によると、反応は速やかに進行して定量的に上記付加体[V]の溶液が得られる。更に、この溶液から付加体[V]を単離してもよいが、これを単離せず上記溶液の状態で重合に供することもできる。

【0070】アルコキシスチレン[III]において、一価の有機基を示す R^6 としては、下記のものが例示される。

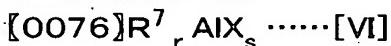
【0071】アルケニルエーテル[II]は単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0072】アルケニルエーテル[II]を用いる方法においては、重合(リビング重合)を促進させるための方法をとることが好ましく、その方法として、次の二方法がある。

【0073】第一の方法は、生長炭素カチオンをルイス塩基で保護することにより副反応を防ぎ、有機アルミニウムを触媒としてリビング重合を行う方法であり、第二の方法は、生長炭素カチオンに対する対アニオンの求核性をルイス酸によって調整し、副反応を防ぎ、リビング重合を行う方法である。

【0074】これらの方法をさらに詳細に説明する。

【0075】第一の方法では、ルイス塩基の存在下、触媒として下記一般式[VI]で表される有機アルミニウムを用いる。



(式中 R^7 は一価の有機基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 r および s は整数で、 $r+s=3$ 、かつ、 $0 \leq r < 3$ 、 $0 \leq s < 3$ の関係にある。)有機アルミニウム化合物[VI]の例としては、たとえば、トリクロロアルミニウム、トリブロモアルミニウム、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、エチルアルミニウムジョード、エチルアルミニウムジフルオライド、メチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジブロミド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどが挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は単独で用いても二種以上の組合せで使用してもよく、その使用量は、一般にモル比でアルケニルエーテル[II]/有機アルミニウム化合物[VI]=2~10,000の範囲、好ましくは10~5,000の範囲である。

【0077】また、共存するルイス塩基の具体例としては、たとえば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸フェニル、安息香酸エチル、p-クロロ安息香酸エチル、p-メチル安息香酸エチル、p-メタキシ安息香酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸t-ブチルなどのエステル化合物:1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジ-n-ヘキシリエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、メキシトルエン、プロピレンオキシド、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、アセタールなどのエーテル化合物:ピリジン、2,6-ジメチルピリジン、2-メチルピリジン、2,4,6-トリメチルピリジン、2,4-ジメチルピリジン、2,6-ジ-t-ブチルピリジンなどのピリジン誘導体が挙げられる。

【0078】これらのルイス塩基は、単独でまたは二種以上の組合せで使用することができる。また、これらはバルク状態で或いは不活性溶媒中の溶液状態で使用できる。またこれらのルイス塩

基はルイス塩基の使用量と多官能アルケニルエーテル[I]の使用量との次の関係の範囲でルイス塩基の塩基性に応じた量で反応系に添加される。

【0079】 $0.001 \leq$ ルイス塩基の使用量／多官能アルケニルエーテル[I]の使用量 ≤ 100 上記の関係において、ルイス塩基の使用量と多官能アルケニルエーテル[I]の使用量の比が、0.001未満の場合、および100を超える場合には完全なりビング系になり難く好ましくない。

【0080】第二の方法では、生長炭素カチオンに対する対アニオンを適度に活性化するのにルイス酸を用いるものであるが、そのルイス酸の例としては、ヨウ素、ハロゲン化亜鉛(II)、ハロゲン化スズ(II)などが挙げられ、特に、 I_2 、 ZnI_2 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 SnI_2 、 $SnCl_2$ が好適に用いられる。このルイス酸は単独でまたは二種以上の組合せで用いられる。その使用量は、一般にモル比で多官能アルケニルエーテル[I]／ルイス酸が2～100,000の範囲、好ましくは10～10,000の範囲となる量である。

【0081】本発明方法において、アルケニルエーテル[I]を重合させてリビングポリマーを形成した後、同ポリマーに、アルコキシスチレン[III]をブロック共重合させる。

【0082】アルコキシスチレン[III]としては、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-エトキシスチレン、m-エトキシスチレン、p-エトキシスチレン、o-ノルマルプロピルオキシスチレン、m-ノルマルプロピルオキシスチレン、p-ノルマルプロピルオキシスチレン、o-イソプロピルオキシスチレン、m-イソプロピルオキシスチレン、p-イソプロピルオキシスチレン、o-ノルマルブトキシスチレン、m-ノルマルブトキシスチレン、p-ノルマルブトキシスチレン、o-ターシャルブトキシスチレン、m-ターシャルブトキシスチレン、p-ターシャルブトキシスチレンなどが例示される。

【0083】アルコキシスチレン[III]は単独で用いても2以上を併用してもよい。

【0084】本発明において、重合反応形態としては、通常、溶液重合法が採用されるが、バルク重合法その他も採用可能である。溶液重合においては、溶媒として、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素、塩化エチレンなどの不活性溶媒が用いられる。その反応温度は通常-40°C～100°Cの範囲で適宜設定される。反応圧力は通常は常圧であるが、加圧にすることも可能である。反応時間は3秒～7日、好ましくは1分～24時間である。

【0085】本発明における重合反応はリビング重合であるので、重合反応を終結させるには反応液に重合停止剤が添加される。重合停止剤としては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；ジメチルアミン、ジエチルアミン等のアミン類のように、HZ(Zは停止剤残基)で表される化合物が好ましく使用される。メタノールを用いる場合、これにアンモニア水を併用するのが好ましい。アンモニアは有機アルミニウム[V]ルイス酸および金属ハロゲン化物の活性を失活させる働きを有する。カチオン供給化合物HBに対する重合停止剤のモル比は1～10,000、好ましくは1～1,000である。

【0086】生成したポリマーは、反応混合物を塩酸のような酸の水溶液ついで水で洗浄し、溶媒を除去することによって回収される。

【0087】ポリマーの重合度は、アルケニルエーテル[I]およびアルコキシスチレン[III]と付加体[IV]とのモル比(100%重合率)で決まるので、付加体[IV]の使用量は重要である。所望する重合度に応じてアルケニルエーテル[I]およびアルコキシスチレン[III]と付加体[IV]とのモル比を決めることにより、分子量の設定がなし得る。

【0088】本発明の反応生成物である星型化合物における重合度xは1～10000、好ましくは4～5000、更に好ましくは10～1000の範囲である。

【0089】星型ブロック共重合体[IV]の重量平均分子量Mwと数平均分子量との比Mw/Mnは好ましくは1～1.3である。

【0090】星型ブロック共重合体[IV]は、大気中の湿分により架橋硬化するため、使用する時まで湿分のない状態下に保存する方が好ましい。

【0091】

【発明の効果】本発明によれば、上記の如き特異な構造を有する三本鎖または四本鎖星型ポリ星型ブロック共重合体を簡略な工程でかつ高収率で製造することができる。

【0092】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。以下の実施例において、モル濃度(モル/l)は重合反応系の全容量に対する使用化合物のモルを示し、重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、および比Mw/Mnは、光散乱ゲルパーミエーション・クロマトグラフィGPC(東ソー製、“LS8000システム”、カラム；昭和電工製“ポリスチレンゲルKF-802, KF-803, KF-804; 内径8mm、

長さ300mm)により求めた。ポリマーの化学構造は¹H-NMR(日本電子製GSX-270、270MHz)により決定した。赤外吸収は赤外分光光度計(日立製作所製、「270-30」)で、融点は微量融点測定機(柳本製作所製、「MP-S₃」)でそれぞれ測定した。

【0093】各実施例で用いた多官能アルケニルエーテル[I]とカチオン供給化合物HAとの付加体[V]は、室温で、窒素気流下で、充分に精製乾燥した不活性溶媒(重合反応溶媒と同種のもの)中に多官能アルケニルエーテル[I]を溶解し、ここにカチオン供給化合物HAを当量加え、15分間攪拌することにより調製したものである。得られた付加体は、単離せずに、溶液状態で重合反応に供した。

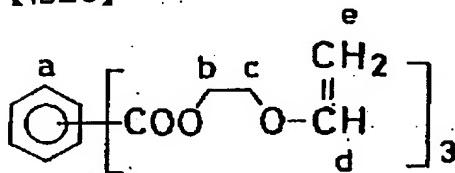
【0094】

参考例1(三官能アルケニルエーテルの調製)

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つロフラスコ中で、窒素雰囲気下にトルエン50mlに2-ヒドロキシエチルビニルエーテル9.96g(113ミリモル)を溶解させ、溶液に水素化ナトリウム粉末2.71g(113ミリモル)を添加し、液を室温で1時間攪拌した。ついで、この液にトリメシン酸クロリド10.0g(33.7ミリモル)とテトラ-n-ブチルアンモニウムクロリド0.5gを加え、80°Cで4時間反応を行った。反応混合物をジエチルエーテルで抽出処理した後、抽出液を乾燥し、粗結晶を得た。これをトルエン/ヘキサン(1:1)で再結晶し、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリ(2-ビニロキシ)エチル(表3の1番目の化合物)を得た。収率:70%、融点:32.5~34.0°C(淡黄色結晶)、赤外吸収スペクトル(Nujol):ν_{C=O}=1740cm⁻¹, ν_{C=C}=1620cm⁻¹, ν_{Ph}=830cm⁻¹。

【0095】¹HNMRスペクトル(270MHz, CDCl₃)の測定値:【0096】

【化20】



【0097】δ(ppm): ピーク c 4.00(t, 6H, -CH₂-)

e 4.00と4.15(dd, 6H, =CH₂)

b 4.50(t, 6H, -CH₂-)

d 6.30(dd, 3H, =CH)

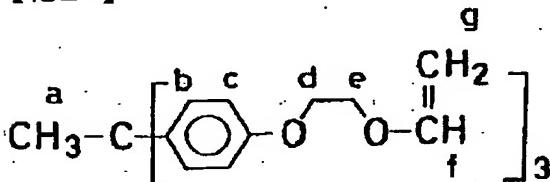
a 8.80(s, 3H, 芳香族)

参考例2(三官能アルケニルエーテルの調製)

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つロフラスコ中で、窒素雰囲気下にジメチルスルホキシド75mlに1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン10.0g(32.6ミリモル)を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末23.5g(587ミリモル)を添加し、液を75°Cで3時間攪拌した。ついで、この液に2-クロロエチルビニルエーテル59.7ml(587ミリモル)を加え、80°Cで5時間反応を行った。反応混合物を参考例1と同様に精製処理し、1,1,1-トリス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]エタン(表4の2番目の化合物)を得た。収率:62%、融点:92~93°C(淡黄色結晶)、赤外吸収スペクトル(Nujol):ν_{C=C}=1620cm⁻¹, ν_{Ph}=830cm⁻¹。

【0098】¹HNMRスペクトル(270MHz, CDCl₃)の測定値:【0099】

【化21】



【0100】δ(ppm): ピーク a 2.05(s, 3H, CH₃)

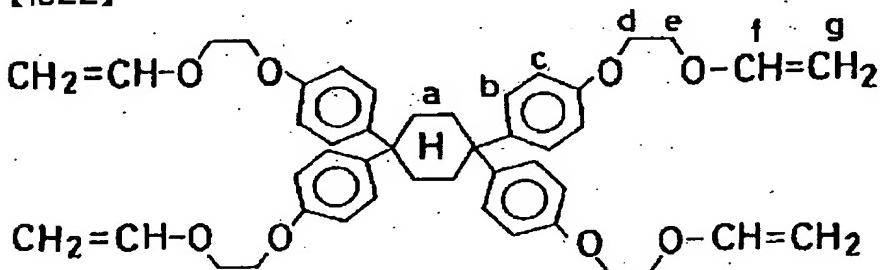
d 4.00(t, 6H, -CH₂-)
 e 4.15(t, 6H, -CH₂-)
 g 4.00と4.25(dd, 6H, =CH₂)
 f 6.50(dd, 3H, =CH)
 b 6.80(d, 6H, 芳香族)
 c 7.00(d, 6H, 芳香族)

参考例3(四官能アルケニルエーテルの調製)

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つロフラスコ中で、窒素雰囲気下にジメチルスルフォキシド75mlに1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン10. 0g(22. 1ミリモル)を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末21. 2g(530ミリモル)を添加し、液を75°Cで3時間攪拌した。ついで、この液に2-クロロエチルビニルエーテル53. 9ml(530ミリモル)を加え、80°Cで5時間反応を行った。反応混合物を参考例1と同様に精製処理し、1, 1, 4, 4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン(表9の1番目の化合物)を得た。収率: 48%、融点: 137. 5~139°C(淡黄色結晶)、赤外吸収スペクトル(Nujol) : $\nu_{C=C} = 1620\text{cm}^{-1}$, $\nu_P = 830\text{cm}^{-1}$ 。

【0101】

【化22】



【0102】¹H NMRスペクトル(270MHz, CDCl₃)の測定値: δ(ppm) : ピーク a 2.25(m, 8H, シクロヘキサン環)

d 4.00(t, 8H, -CH₂-)
 e 4.15(t, 8H, -CH₂-)
 g 4.00と4.25(dd, 8H, =CH₂)
 f 6.50(dd, 4H, =CH)
 b 6.80(d, 8H, 芳香族)
 c 7.00(d, 8H, 芳香族)

実施例1窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン2. 5ml中に、イソブチルビニルエーテルを1. 0ml(1. 5モル/l)溶解し、そこへ0. 5ml(1. 2モル/l)の1, 4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0°Cに保持した。そこへ、トルエンで希釈した1, 1, 1-トリス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]エタン(参考例2の化合物)とトリフルオロ酢酸(CF₃COOH)との付加体0. 5ml(1. 7ミリモル/l)、およびエチルアルミニウムジクロリドのトルエン溶液0. 5ml(5. 0ミリモル/l)をこの順で添加して重合を開始し、0°Cで3時間重合を継続した。

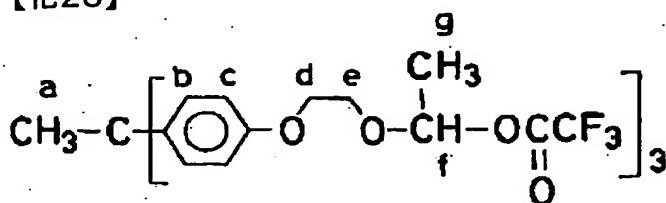
【0103】ついで、反応液にp-メキシスチレン1. 0ml(1. 5モル/l)を添加し、重合をさらに3時間継続した。

【0104】その後、少量のアンモニア水を含むメタノールの添加により重合を停止した。反応混合物を先ず塩酸水溶液(8vol %)で、次に水で洗浄し、触媒残渣を除去した後、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。

【0105】その結果、内側のポリアルケニルエーテルセグメントと、外側のポリアルコキシスチレンセグメントとからなる三本鎖星型ブロック共重合体ポリ(イソブチルビニルエーテル-b-p-メキシスチレン)が得られた。M_n=2. 0×10⁵、M_w/M_n=1. 10。このM_nの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値2. 1×10⁵とよく一致した。

【0106】 ^1H NMRスペクトル(270MHz, CDCl_3)の測定値: <三官能性開始剤>【0107】

【化23】



【0108】 δ (ppm): ピーク g 1.50(s, 9H, CH_3)

a 2.05(s, 3H, CH_3)

d+e 4.00(m, 12H, $-\text{CH}_2-$)

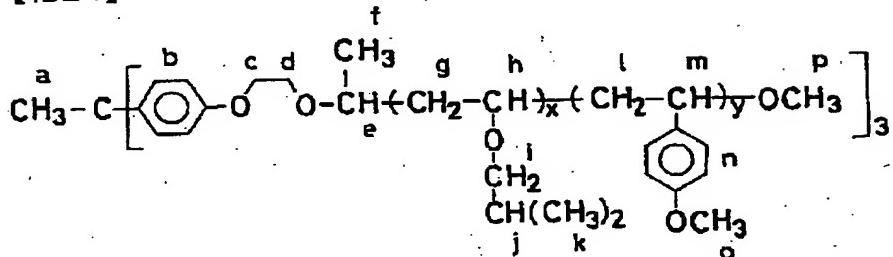
f 6.15(q, 3H, CH)

b 6.70(d, 6H, 芳香族)

c 6.90(d, 6H, 芳香族)

<三本鎖星型ブロック共重合体>【0109】

【化24】



【0110】 δ (ppm): ピーク k 0.90(18xH, CH_3)

f 1.20(9H, CH_3)

g+j 1.40~2.00(9xH, $-\text{CH}_2-$, CH)

l+m 1.20~2.00(9yH, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$)

a 2.10(3H, CH_3)

d,e,h,i,o,p 3.00~4.00c 4.10(6H, $-\text{CH}_2-$)

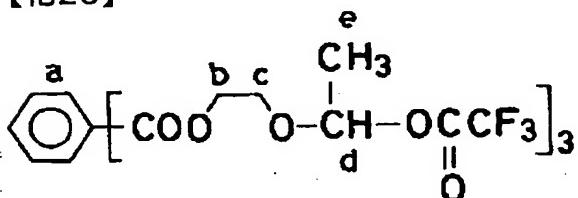
b+n 6.75~7.00(12(y+1)H, 芳香族)

実施例2実施例1において、開始剤として、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸トリ(2-ビニロキシ)エチル(参考例1の化合物)とトリフルオロ酢酸との付加体0.5ml(1.7ミリモル/l)を用い、その他の点を実施例1と同様に操作して、ポリマーを得た。

【0111】その結果、内側のポリアルケニルエーテルセグメントと、外側のポリアルコキシスチレンセグメントとからなる三本鎖星型ブロック共重合体ポリ(イソブチルビニルエーテル-b-p-メトキシスチレン)が得られた。 $M_n=2.0 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n=1.12$ 。この M_n の値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値 2.1×10^5 とよく一致した。

【0112】 ^1H NMRスペクトル(270MHz, CDCl_3)の測定値: <三官能性開始剤>【0113】

【化25】



【0114】 δ (ppm): ピーク e 1.50(s, 9H, CH_3)

c 4.00(m, 6H, -CH₂-)

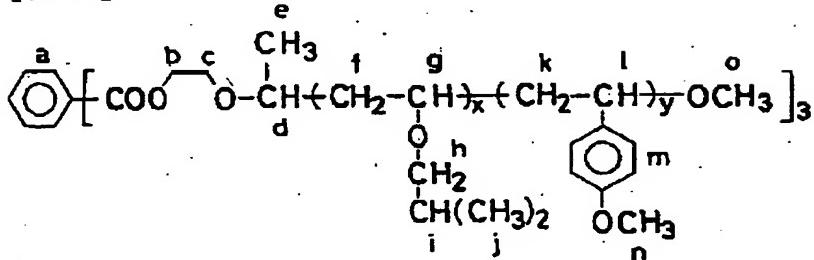
b 4.50(m, 6H, -CH₂-)

d 6.10(q, 3H, CH)

a 8.80(s, 3H, 芳香族)

<三本鎖星型ブロック共重合体>【0115】

【化26】



【0116】 δ (ppm) : ピーク j 1.20(18xH, CH₃)

f+i 1.40~2.00(9xH, -CH₂- , CH)

k+l 1.20~2.20(9yH, -CH₂-CH-)

c,d,g,h,n,o 3.00~4.00 b 4.50(6H, -CH₂-)

m 6.75~7.00(12yH, 芳香族)

a 8.80(3H, 芳香族)

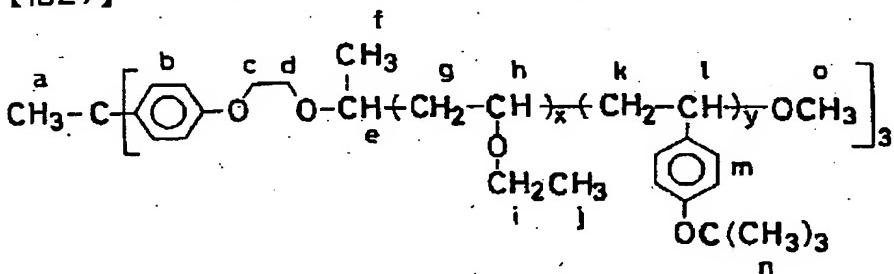
実施例3実施例1において、イソブチルビニルエーテルの代わりにエチルビニルエーテル1. 0ml(2. 0モル/l)を用い、p-メキシスチレンの代わりにp-ターシャルブトキシスチレン1. 0ml(1. 1モル/l)を用い、その他の点を実施例1と同様に操作して、ブロック共重合体を得た。

【0117】その結果、内側のポリアルケニルエーテルセグメントと、外側のポリアルコキシスチレンセグメントとからなる三本鎖星型ブロック共重合体ポリ(エチルビニルエーテル-b-p-ターシャルブトキシスチレン)が得られた。Mn=1. 90×10⁵、Mw/Mn=1. 11。このMnの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値2. 0×10⁵とよく一致した。

【0118】¹HNMRスペクトル(270MHz, CDCl₃)の測定値:<三本鎖星型ブロック共重合体>

【0119】

【化27】



【0120】 δ (ppm) : ピークf+j 1.20(18xH, CH₃)

n 1.30(9xH, -CH₂-)

g 1.40~2.00(9xH, -CH₂-)

k+l 1.20~2.20(9yH, -CH₂-)

a 2.10(3H, CH₃,)

d,e,h,i,o 3.00~4.00 c 4.10(6H, -CH₂-)

b+m 6.75~7.00(12(y+1)H, 芳香族)

実施例4窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン3. 0ml中にイソブチルビニルエーテルを1. 0ml(1. 5モル/l)溶解した。そこへトルエンで希釈した1, 1, 4, 4-テトラキス[4-(2-ビニ

ロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン(参考例2の化合物)とヨウ化水素との付加体O. 5ml(1. 7ミリモル/l)、およびヨウ化亜鉛(ZnI₂)のエーテル溶液O. 5ml(0. 17ミリモル/l)をこの順に添加して重合を開始し、-15°Cで6時間重合を継続した。

【0121】ついで、反応液にp-メトキシスチレン1. 0ml(1. 5モル/l)を添加し、高濃度のヨウ化亜鉛のエーテル溶液O. 5ml(1. 7ミリモル/l)を添加し、重合をさらに6時間継続した。

【0122】その後、少量のアンモニア水を含むメタノールの添加により重合を停止し、以降は実施例1と同様に操作して、ポリマーを得た。

【0123】その結果、内側のポリアルケニルエーテルセグメントと、外側のポリアルコキシスチレンセグメントとからなる三本鎖星型ブロック共重合体ポリ(イソブチルビニルエーテル-p-メトキシスチレン)が得られた。M_n=2. 2×10⁵、M_w/M_n=1. 04。このM_nの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値2. 1×10⁵とよく一致した。この三本鎖星型ブロック共重合体の¹HNMRスペクトル(270MHz, CDCl₃)の測定値は、実施例1の測定値と同じであった。

【0124】実施例5実施例4において、開始剤として、トルエンで希釈した1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸トリ(2-ビニロキシ)エチル(参考例1の化合物)とヨウ化水素の付加体O. 5ml(1. 7ミリモル/l)を用い、その他の点は実施例1と同様に操作して、ポリマーを得た。

【0125】その結果、内側のポリアルケニルエーテルセグメントと、外側のポリアルコキシスチレンセグメントとからなる三本鎖星型ブロック共重合体ポリ(イソブチルビニルエーテル-p-メトキシスチレン)が得られた。M_n=2. 1×10⁵、M_w/M_n=1. 06。このM_nの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値とよく一致した。

【0126】この三本鎖星型ブロック共重合体の¹HNMRスペクトル(270MHz, CDCl₃)の測定値は、実施例2の測定値と同じであった。

【0127】実施例6窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン2. 5ml中に、イソブチルビニルエーテルを1. 0ml(1. 5モル/l)溶解し、そこへ0. 5ml(1. 2モル/l)の1, 4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0°Cに保持した。そこへ、トルエンで希釈した1, 1, 4, 4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン(参考例3の化合物)とトリフルオロ酢酸(CF₃COO H)との付加体O. 5ml(1. 7ミリモル/l)、およびエチルアルミニウムジクロリドのトルエン溶液O. 5ml(5. 0ミリモル/l)をこの順で添加して重合を開始し、0°Cで3時間重合を継続した。

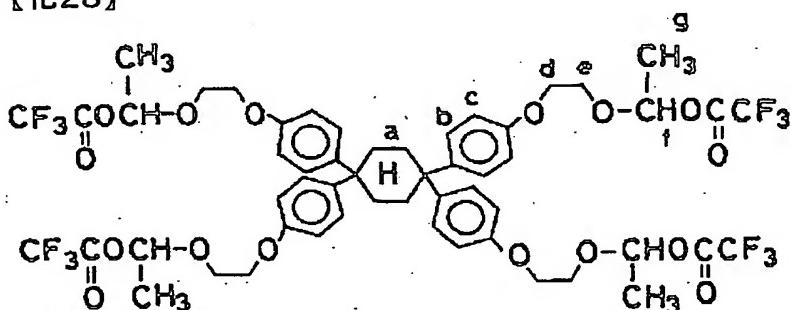
【0128】ついで、反応液にp-メトキシスチレン1. 0ml(1. 5モル/l)を添加し、重合をさらに3時間継続した。

【0129】その後、少量のアンモニア水を含むメタノールの添加により重合を停止した。反応混合物を先ず塩酸水溶液(8vol %)で、次に水で洗浄し、触媒残渣を除去した後、溶媒等を蒸発させてポリマーを回収した。

【0130】その結果、内側のポリアルケニルエーテルセグメントと、外側のポリアルコキシスチレンセグメントとからなる四本鎖星型ブロック共重合体ポリ(イソブチルビニルエーテル-p-メトキシスチレン)が得られた。M_n=2. 0×10⁵、M_w/M_n=1. 10。このM_nの値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとした計算値2. 1×10⁵とよく一致した。

【0131】¹HNMRスペクトル(270MHz, CDCl₃)の測定値: <四官能性開始剤>【0132】

【化28】



【0133】δ(ppm): ピーク g 1.50(s, 12H, CH₃)

a 2.25(m, 8H, シクロヘキサン環)
d+e 4.00(m, 16H, -CH₂-)

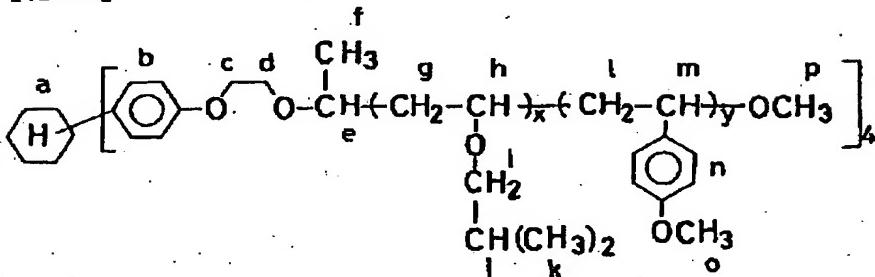
f 6.15(q, 4H, CH)

b 6.70(d, 8H, 芳香族)

c 6.90(d, 8H, 芳香族)

<四本鎖星型ブロック共重合体>【0134】

【化29】



【0135】δ(ppm) : ピーク k 0.90(24xH, CH₃)

f 1.20(12H, CH₃)

g+j 1.40~2.00(12xH, -CH₂-, CH)

l+m 1.20~2.20(12yH, -CH₂-CH-)

a 2.10~2.40(8H, シクロヘキサン環)

d,e,h,i,o,p 3.00~4.00 c 4.10(8H, -CH₂-)

b+n 6.75~7.00(16(y+1)H, 芳香族)

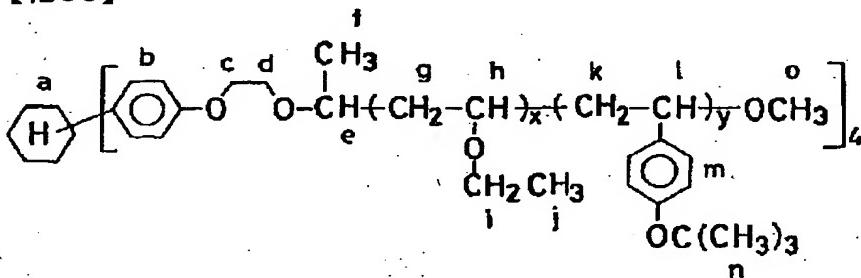
実施例7実施例6において、イソブチルビニルエーテルの代わりにエチルビニルエーテル1.0ml(2.0モル/l)を用い、p-メトキシスチレンの代わりにp-ターシャルブトキシスチレン1.0ml(1.1モル/l)を用い、その他の点を実施例6と同様に操作して、ブロック共重合体を得た。

【0136】その結果、内側のポリアルケニルエーテルセグメントと、外側のポリアルコキシスチレンセグメントとからなる四本鎖星型ブロック共重合体ポリ(エチルビニルエーテル-b-p-ターシャルブトキシスチレン)が得られた。Mn=1.90×10⁵、Mw/Mn=1.11。このMnの値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとした計算値2.0×10⁵とよく一致した。

【0137】¹H NMRスペクトル(270MHz, CDCl₃)の測定値:<四本鎖星型ブロック共重合体>

【0138】

【化30】



【0139】δ(ppm) : ピークf+j 1.20(12(x+1)H, CH₃)

n 1.30(36yH, CH₃)

g 1.40~2.00(8xH, -CH₂-CH-)

k+l 1.20~2.20(12yH, -CH₂-CH-)

a 2.10~2.40(8H, シクロヘキサン環)

d,e,h,i,o,p 3.00~4.00 c 4.10(8H, -CH₂-)

b+m 6.75~7.00(16(y+1)H, 芳香族)

実施例8窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したトルエン3.0ml中にイソブチルビニルエーテルを1.0ml(1.5モル/l)溶解した。そこへトルエンで希釈した1,1,4,4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン(参考例3の化合物)とヨウ化水素との付加体0.5ml(1.7ミリモル/l)、およびヨウ化亜鉛(ZnI_2)のエーテル溶液0.5ml(0.17ミリモル/l)をこの順に添加して重合を開始し、-15°Cで6時間重合を継続した。

【0140】ついで、反応液にp-メトキシスチレン1.0ml(1.5モル/l)を添加し、高濃度のヨウ化亜鉛のエーテル溶液0.5ml(1.7ミリモル/l)を添加し、重合をさらに6時間継続した。

【0141】その後、少量のアンモニア水を含むメタノールの添加により重合を停止し、以降は実施例6と同様に操作して、ポリマーを得た。

【0142】その結果、内側のポリアルケニルエーテルセグメントと、外側のポリアルコキシスチレンセグメントとからなる四本鎖星型プロック共重合体ポリ(イソブチルビニルエーテル-*b*-p-メトキシスチレン)が得られた。 $M_n = 2.2 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.04$ 。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとした計算値 2.1×10^5 とよく一致した。この四本鎖星型プロック共重合体の 1H NMRスペクトル(270MHz, $CDCl_3$)の測定値は、実施例6の測定値と同じであった。